

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 décembre 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/097407 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

G01N 21/64

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **SARGER, Laurent** [FR/FR]; 13 Avenue du Lycée, F-33400 TAILLENCE (FR). **FICHOT, Philippe** [FR/FR]; Résidence d'Arcins, Bât.C, 85 Rue de Tiocq, F-33130 BEGLES (FR). **NAU, Edouard** [FR/FR]; 7 Cité de Lisbonne, F-33000 BORDEAUX (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/01832

(22) Date de dépôt international : 31 mai 2002 (31.05.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(74) Mandataires : **DRONNE, Guy** etc.; Cabinet Beau de Loménie, 18 Cours de Verdun, F-33000 BORDEAUX (FR).

(30) Données relatives à la priorité :

01/07216

1 juin 2001 (01.06.2001) FR

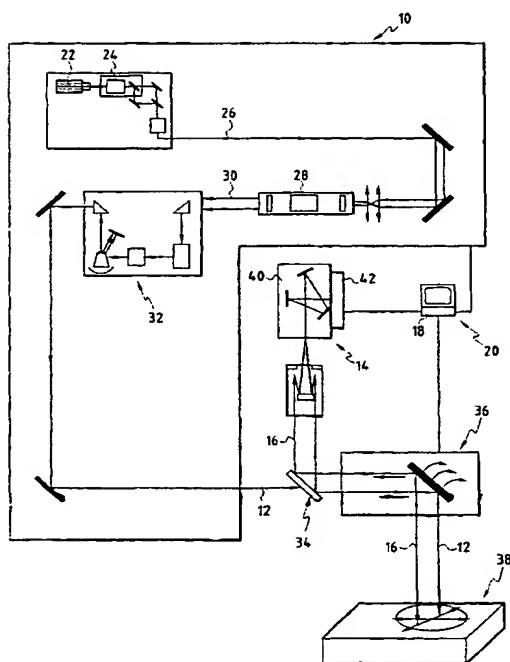
(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.)** [FR/FR]; 3 Rue Michel Ange, F-75016 PARIS (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR OPTICALLY DETECTING CHEMICAL SPECIES CONTAINED IN CONDENSED MEDIA

(54) Titre : PROCEDE DE DETECTION OPTIQUE D'ESPECES CHIMIQUES CONTENUES DANS LES MILIEUX CONDENSES



(57) Abstract: The invention relates to a device for detecting chemical species present in a condensed medium, comprising means (14) for determining the wavelength and the intensity values which are characteristic of electromagnetic transmission signals (16) which are backscattered in response to a plurality of electromagnetic excitations (12), which have distinct wavelengths, of at least one chemical species which can be contained in said condensed medium (38); laser means (10) producing a beam (12) in order to excite said condensed medium (38); means for recording (14) the wavelengths and the intensity values of backscattered electromagnetic transmission signals; and comparing and determining means for comparing the recorded intensity value of the electromagnetic signal, which is backscattered (16) by said medium (38) at a determined characteristic intensity value, with at least one corresponding transmission wavelength and excitation wave length.

(57) Abrégé : L'invention concerne un dispositif de détection d'espèces chimiques présentes dans un milieu condensé, comprenant : des moyens (14) pour déterminer, les longueurs d'onde et les valeurs d'intensité caractéristiques de signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés (16) en réponse à une pluralité d'excitations électromagnétiques (12), de longueurs d'onde distinctes, d'au moins une espèce chimique susceptible d'être contenue dans ledit milieu condensé (38); des moyens laser (10) produisant un faisceau (12) pour exciter ledit milieu condensé (38); des moyens pour enregistrer (14) les longueurs d'onde et les valeurs d'intensité de signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés; et,

des moyens de comparaison et de détermination (18), pour comparer à au moins une longueur d'onde d'excitation et au moins une longueur d'onde d'émission correspondante, la valeur d'intensité, enregistrée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé (16) par ledit milieu (38) à ladite valeur d'intensité caractéristique déterminée.

WO 02/097407 A1



SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications. sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Procédé de détection optique d'espèces chimiques contenues dans les milieux condensés

La présente invention concerne un procédé et un dispositif de
5 détection d'espèces chimiques présentes dans un milieu condensé.

Des domaines d'applications envisagés sont notamment ceux du contrôle de la composition des effluents aqueux s'échappant d'une station d'épuration d'eau ou de toute industrie rejetant des effluents.

Un autre domaine d'application envisagé est celui du contrôle de
10 la formation d'un composé chimique dans un procédé de production industrielle.

Le contrôle des rejets industriels dans la nature, sous forme liquide, est généralement effectué visuellement et par analyse d'échantillons de liquide rejeté selon une méthodologie propre à chaque
15 espèce chimique recherchée. En outre, lorsque l'on contrôle une étendue importante d'effluent aqueux susceptible de comporter des espèces chimiques non uniformément réparties sur ladite étendue, il est nécessaire d'effectuer plusieurs prélèvements à différents endroits afin de
20 localiser l'origine de la production de ladite espèce. Le temps nécessaire à l'analyse de l'échantillon et la vitesse de déplacement dudit effluent affectent le diagnostic quant à cette localisation.

De plus, la détection de l'apparition d'un composé de réaction par le prélèvement d'échantillons du milieu réactionnel, présente un double inconvénient. Tout d'abord, la réaction est affectée par le prélèvement
25 dudit échantillon, et ensuite, plus le temps nécessaire à l'analyse dudit composé chimique est long devant la vitesse de réaction et moins le contrôle de la réaction est possible.

Afin de pallier cet inconvénient, il a été imaginé de détecter la présence d'espèces chimiques par des moyens spectroscopiques
30 comportant des moyens d'excitation électromagnétiques orienté vers le milieu à analyser, et des moyens d'analyse spectroscopique du signal rétro-diffusé par la surface dudit milieu. De la sorte, les espèces

chimiques sont identifiables sensiblement instantanément sans perturbation du milieu.

Cependant, les moyens d'excitation électromagnétiques, dirigés vers le milieu à analyser, excitent une surface du milieu. Ainsi, d'une part
5 le signal incident doit être suffisamment important pour exciter toutes les espèces de la surface et d'autre part, les moyens de détection doivent être extrêmement sensibles pour détecter les spectres desdites espèces chimiques de ladite surface.

Un problème qui se pose et que vise à résoudre la présente
10 invention est alors de proposer un procédé de détection d'espèces chimiques présentes dans un milieu condensé qui non seulement permette de détecter précisément la nature des espèces chimiques présentes dans ledit milieu condensé avec des moyens de détection moins coûteux, mais aussi, qui permette d'exciter la surface dudit milieu
15 condensé avec des moyens de puissance réduite et donc également peu coûteuse.

A cet effet, la présente invention propose un procédé de détection d'espèces chimiques comprenant les étapes suivantes : on détermine, les longueurs d'onde et les valeurs d'intensité caractéristiques de signaux
20 électromagnétiques d'émission rétro-diffusés en réponse à une pluralité d'excitations électromagnétiques, de longueurs d'onde distinctes, d'au moins une espèce chimique susceptible d'être contenue dans ledit milieu condensé ; on excite successivement une pluralité d'éléments de surface d'une portion de surface dudit milieu condensé, avec un faisceau de
25 moyens laser dont la longueur d'onde accordable est susceptible de prendre au moins les valeurs desdites longueurs d'onde distinctes de ladite pluralité d'excitations électromagnétiques ; on enregistre successivement les longueurs d'onde et les valeurs d'intensité de signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés par chacun desdits éléments
30 de surface en réponse aux excitations électromagnétiques produites par ledit faisceau ; on compare, à au moins une longueur d'onde d'excitation et à au moins une longueur d'onde d'émission correspondante, la valeur

d'intensité, enregistrée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé par chacun desdits éléments de surface à ladite valeur d'intensité caractéristique, déterminée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé de ladite espèce chimique susceptible d'être contenue dans ladite portion de surface ; et, on détermine la présence de ladite espèce chimique dans chacun desdits éléments de surface lorsque ladite valeur d'intensité, enregistrée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé par ledit élément de surface est supérieure à un seuil défini au moins par ladite valeur d'intensité caractéristique, déterminée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé de ladite espèce chimique.

Ainsi, le procédé réside dans l'analyse des signaux électromagnétiques rétro-diffusés, dus à la fluorescence des espèces chimiques excitées par un faisceau, issu de moyens laser, lesdits signaux étant caractéristiques desdites espèces chimiques. A des longueurs d'onde d'excitation déterminées du faisceau laser, les espèces chimiques ciblées diffusent des signaux électromagnétiques dont les intensités et les longueurs d'onde sont caractéristiques desdites espèces. De la sorte, en excitant une espèce chimique déterminée avec des moyens laser et en faisant varier la fréquence d'excitation on obtient en réponse des signaux rétro-diffusés dont les longueurs d'onde et les intensités sont caractéristiques.

Lorsque l'on a déterminé les longueurs d'onde et les intensités caractéristiques des signaux rétro-diffusés associés à une ou plusieurs longueurs d'onde incidentes déterminées pour une espèce chimique donnée, le procédé selon l'invention, permet de détecter la présence de ladite espèce chimique donnée sur une portion de la surface du milieu condensé plus ou moins étendue en décomposant ladite portion de surface en éléments de surface et en excitant ledit élément de surface avec un faisceau laser auxdites longueurs d'ondes incidentes déterminées et en comparant les longueurs d'onde et les intensités des signaux rétro-diffusés enregistrés aux longueurs d'ondes et aux intensités caractéristiques des signaux de ladite espèce. De la sorte, le faisceau des

moyens laser est susceptible d'être appliqué directement sur la surface du milieu condensé et son intersection avec ladite surface détermine ledit élément de surface. Lorsque les longueurs d'onde et les valeurs d'intensité coïncident ou si les longueurs d'onde coïncident et que les intensités sont supérieures à un seuil déterminé, ladite espèce est considérée comme étant contenue dans le milieu condensé que l'on excite. Bien évidemment, la valeur de seuil est ajustée en fonction du niveau de bruit du système détecteur. Ainsi, les éléments de surface de toute la portion de surface sont susceptibles d'être analysés indépendamment les uns des autres avec une bonne précision puisque le faisceau laser est concentré sur un élément de surface d'une portion de surface et que l'on enregistre les longueurs d'onde et les valeurs d'intensité des signaux rétro-diffusés par ledit élément de surface. De la sorte, la puissance des moyens laser peut être réduite et les moyens de détection être moins sensibles tout en conservant une bonne détection.

.Grâce à la directivité des moyens laser, les composés des éléments de surfaces sont successivement excités et pour chaque élément de surface, on fait varier la longueur d'onde du rayonnement incident et on recueille les signaux rétro-diffusés de façon à établir la présence ou non de l'espèce chimique déterminée dans tous les éléments de surface de ladite portion de surface.

Cependant, comme on l'expliquera plus en détails dans la suite de la description, une espèce chimique est susceptible de présenter plusieurs signaux d'émission caractéristiques à différentes longueurs d'onde en réponse à une seule longueur d'onde d'excitation. Dans ce cas, le rayonnement incident sera accordé sur cette longueur d'onde d'excitation uniquement si seulement cette espèce chimique est recherchée.

Avantageusement, on enregistre successivement la direction dudit faisceau des moyens laser pour chaque élément de surface de ladite portion de surface de façon à repérer la provenance desdits signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés, par quoi on obtient la

position de ladite espèce chimique dans ladite portion de surface. En effet, la distance qui sépare les moyens laser de la portion de surface étant connue, les positions relatives de chaque élément de surface sont déterminés par les écarts angulaires relatifs de la direction des faisceau si
5 les moyens laser pivote autour d'un point fixe. Ainsi, on affecte à chaque position déterminée correspondant à un élément de surface lesdits signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés correspondant à cet élément de surface de façon à repérer la position de ladite espèce chimique.

10 Selon un mode particulièrement avantageux de mise en œuvre de l'invention, on détermine, en outre, la concentration de ladite espèce chimique présente dans ledit milieu en mesurant la quantité d'énergie émise par lesdits signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés. Ainsi, puisque pour une longueur d'onde déterminée, l'énergie du signal
15 rétro-diffusé est une fonction du nombre de photons émis et donc une fonction de la quantité de l'espèce chimique qui diffuse le rayonnement incident, il est possible, après étalonnage, de corrélérer l'énergie du signal rétro-diffusé et la quantité de ladite espèce chimique.

20 Selon un mode préféré de mise en œuvre de l'invention, on enregistre en parallèle les valeurs d'intensité desdits signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés et en ce qu'on enregistre leur longueur d'onde correspondante. Ainsi, on enregistre les spectres des espèces chimiques présentes dans la portion de surface à une grande vitesse.

25 Ainsi, pour chaque élément de surface contenant l'espèce chimique qui émet un signal rétro-diffusé, la position et l'intensité dudit signal sont détectées par les moyens détecteurs simultanément avec la mesure de la longueur d'onde dudit signal. On obtient alors, dans une
base de dimension cinq, la position de l'élément de surface avec deux
30 dimensions, la longueur d'onde d'excitation, la longueur d'onde du signal rétro-diffusé et l'intensité dudit signal. Ainsi, la présence de l'espèce chimique et sa position dans la portion de surface sont déterminées.

Un second objet de la présente invention est de proposer un dispositif de détection d'espèces chimiques présentes dans un milieu condensé, comprenant : des moyens pour déterminer, les longueurs d'onde et les valeurs d'intensité caractéristiques de signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés en réponse à une pluralité d'excitations électromagnétiques, de longueurs d'onde distinctes, d'au moins une espèce chimique susceptible d'être contenue dans ledit milieu condensé ; des moyens laser produisant un faisceau pour exciter successivement une pluralité d'éléments de surface d'une portion de surface dudit milieu condensé selon des longueurs d'onde susceptibles de prendre au moins les valeurs desdites longueurs d'onde distinctes de ladite pluralité d'excitations électromagnétiques ; des moyens pour enregistrer successivement les longueurs d'onde et les valeurs d'intensité de signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés par chacun desdits éléments de surface en réponse aux excitations électromagnétiques produites par ledit faisceau ; et, des moyens de comparaison et de détermination, pour comparer à au moins une longueur d'onde d'excitation et au moins une longueur d'onde d'émission correspondante, la valeur d'intensité, enregistrée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé par chacun desdits éléments de surface à ladite valeur d'intensité caractéristique, déterminée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé de ladite espèce chimique susceptible d'être contenue dans ledit milieu condensé et pour déterminer la présence de ladite espèce chimique dans chacun desdits éléments de surface lorsque ladite valeur d'intensité, enregistrée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé par lesdits éléments de surface est supérieure à un seuil défini au moins par ladite valeur d'intensité caractéristique, déterminée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé de ladite espèce chimique..

Ainsi, une caractéristique du dispositif réside dans la combinaison des moyens produisant un faisceau électromagnétique cohérent orienté vers un élément de surface de ladite portion de surface, à des valeurs de

longueur d'onde déterminées et des moyens pour enregistrer les valeurs d'intensité et de longueur d'onde des signaux rétro-diffusés, ces moyens étant combinés à leur tour aux moyens de comparaison et de détermination, qui comparent lesdites valeurs enregistrées aux valeurs
5 déterminées de longueur d'onde et d'intensité des espèces chimiques susceptibles d'être contenues dans le milieu condensé pour déterminer la présence ou non desdites espèces.

Selon un mode particulier de mise en œuvre de l'invention, lesdits moyens laser comprennent : un laser de pompe associé à un doubleur de
10 fréquence ; et, un oscillateur paramétrique auquel ledit laser de pompe est couplé de façon à émettre un rayonnement dont la longueur d'onde accordable se situe entre 200 et 800 nm. De la sorte, un grand nombre d'espèces chimiques est susceptible d'être identifié, et lesdites espèces distinguées les unes des autres.

15 Selon une caractéristique particulièrement avantageuse lesdits moyens laser produisant un faisceau comprennent, des moyens d'orientation dudit faisceau pour exciter ladite pluralité d'éléments de surface de ladite portion de surface dudit milieu condensé de façon à analyser les signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés
20 provenant de chacun desdits éléments de surface et à déterminer la présence d'au moins une desdites espèces chimiques dans chacun desdits éléments de surface de ladite portion de surface.

Comme on l'expliquera plus en détails dans la suite de la description, les moyens de déplacement comprennent des miroirs mobiles
25 pour orienter le faisceau sur chacune des éléments de surface, ces moyens de déplacement étant commandés par des moyens de contrôle.

Grâce à la position déterminée desdits miroirs mobiles il est possible de déterminer la direction du faisceau et de façon préférentielle le dispositif conforme à l'invention, comprend des moyens pour enregistrer
30 successivement la direction dudit faisceau des moyens laser pour chaque élément de surface de ladite portion de surface de façon à repérer la provenance desdits signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés,

par quoi on obtient la position de ladite espèce chimique dans ladite portion de surface. De la sorte, l'archivage séquentielle, élément de surface par élément de surface permet de créer une matrice comportant en chaque point le spectre de ladite espèce chimique.

- 5 De façon particulièrement avantageuse, le dispositif de détection comprend des moyens pour enregistrer comportant un spectromètre couplé à une matrice de photodétecteurs, de façon à enregistrer en parallèle les valeurs d'intensité desdits signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés et à enregistrer leur longueur d'onde
- 10 correspondante.

D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description faite ci-après de modes de réalisation particuliers de l'invention, donnés à titre indicatif mais non limitatif, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- 15 - la Figure 1 est une vue schématique montrant le dispositif de détection conforme à l'invention ;
- la Figure 2, est une représentation d'un spectre susceptible d'être obtenu au moyen du dispositif conforme à l'invention.

La Figure 1 illustre le dispositif de détection conforme à

20 l'invention, lequel présente des moyens laser 10 formant un faisceau d'excitation 12, des moyens 14 pour enregistrer un signal rétro-diffusé 16 et des moyens de comparaison et de détermination 18 contenus dans l'unité centrale d'un ordinateur 20. En outre, l'unité centrale comporte des programmes de commande de l'ensemble du dispositif conforme à

25 l'invention.

Les moyens laser 10 comprennent un laser pulsé 22 du type "NdYAG" couplé à un ensemble de convertisseur de fréquences 24, par exemple doubleur et tripleur de fréquence dont le premier faisceau 26 qui en ressort est orienté vers un ~~oscillateur paramétrique optique 28~~

30 permettant de fournir au moins un deuxième faisceau 30 qui est dirigé vers un deuxième doubleur de fréquence 32. L'oscillateur paramétrique

28, permet de faire varier de façon continue la longueur d'onde du deuxième faisceau 30.

De façon particulièrement avantageuse, lesdits moyens laser comprennent une source de pompage fonctionnant en mode femto-
5 seconde et formant un système compact. Ces moyens laser présentent l'avantage d'être obtenus à un coût avantageux.

Les moyens laser 10 accordables permettent de fournir un faisceau d'excitation 12 d'une section de quelques cm^2 à une distance de 100 m et dont la longueur d'onde est susceptible de varier au moins entre
10 220 et 750 nm, intervalle de longueurs d'onde dans lequel les espèces chimiques susceptibles d'être excitées présentent des spectres caractéristiques.

Le laser 22 de pompe peut être avantageusement remplacé par un système à diode qui présente les mêmes avantages.

15 Le faisceau d'excitation 12, provenant desdits moyens laser 10 traverse des moyens semi-transparents 34, par exemple un prisme ou une lame semi-transparente, et rencontre ensuite des moyens de déplacement 36 du faisceau d'excitation 12 constitués de deux miroirs orientables, qui réfléchissent le faisceau vers un milieu condensé 38
20 susceptible de contenir des composés chimiques. De la sorte, l'intersection du faisceau d'excitation et de la surface du milieu condensé forme à environ 100 m de distance un élément de surface de quelques cm^2 , par exemple 3 cm^2 .

Lesdits composés chimiques sont susceptibles d'émettre un
25 signal électromagnétique rétro-diffusé 16 en réponse à l'excitation provoquée par le faisceau d'excitation 12, ledit signal électromagnétique rétro-diffusé 16 empreinte le même chemin optique que le faisceau d'excitation 12 jusqu'aux moyens transparents 34 qui oriente le signal rétro-diffusé 16 vers les moyens 14 pour l'enregistrer.

30 Ces moyens 14 comportent un spectromètre 40 apte à déterminer les longueurs d'onde des signaux électromagnétique rétro-diffusés 16 et couplé à des moyens détecteurs 42 constitués d'une matrice de capteurs

photoélectriques, par exemple CCD, susceptibles de déterminer les intensités à une position des signaux rétro-diffusés 16. En outre, les moyens pour enregistrer 14 sont reliés à l'unité centrale de l'ordinateur 20 qui présente une mémoire apte à stocker simultanément, notamment, la
5 longueur d'onde du signal rétro-diffusé 16 et son intensité.

L'unité centrale de l'ordinateur 20 est également reliée aux moyens laser 10 et aux moyens 36 de déplacement du faisceau d'excitation 12, de façon à les commander au moyen des programmes de commande. En outre, la direction du faisceau d'excitation 12 qui
10 détermine la position d'un élément de surface excité, est également stockée dans la mémoire de l'ordinateur 20 simultanément avec les intensités et les longueurs d'ondes des signaux rétro-diffusés. Selon un mode particulier de mise en œuvre de l'invention, la position des éléments de surface est susceptible d'être déterminée par le repérage des pixels de
15 la matrice de capteurs photoélectriques qui est disposées dans le plan focal du système optique.

De la sorte, l'ordinateur 20 peut commander, pour une position déterminée des moyens 36 de déplacement du faisceau d'excitation 12, les moyens laser 10 de façon à faire varier en fonction du temps la
20 longueur d'onde du faisceau d'excitation 12, par exemple entre 250 et 450 nm. Simultanément, l'ordinateur 20 stocke dans son espace mémoire, la position déterminée du signal rétro-diffusé 16, déterminée par les moyens 36 de déplacement du faisceau, la longueur d'onde et l'intensité du signal rétro-diffusé 16 pour chacune des valeurs de longueur d'onde
25 du faisceau 12 d'excitation. Ensuite, les programmes de commande, commandent le mouvement des moyens de déplacement 36 de façon que le faisceau d'excitation 12 vise l'élément de surface de la portion de surface 38, contigu au précédent pour réaliser le même balayage spectral. Cette opération est répétée de façon à couvrir toute la portion de
30 surface 38.

Ainsi, cinq variables sont stockées dans l'espace mémoire de l'ordinateur 20 ; trois variables caractérisent les espèces chimiques

présentent dans l'élément de surface que le faisceau d'excitation 12 excite, et deux variables caractérisent la position dudit élément de surface par rapport aux autres éléments de surfaces repérés par les positions relatives des moyens de déplacement 36 et stockés dans la mémoire de l'ordinateur 20.

On décrira la caractérisation des espèces chimiques au moyen de la Figure 2 illustrant les spectres d'un mélange contenant au moins deux hydrocarbures aromatiques ; l'anthracène et un benzo à pyrène.

Le spectre des espèces chimiques est caractérisé par la variable, longueur d'onde du signal rétro-diffusé 16, portée sur l'axe des abscisses 50 et par la variable, intensité du signal rétro-diffusé, portée sur l'axe des ordonnées 52. La courbe 54 représente l'intensité des signaux rétro-diffusés et leurs longueurs d'onde en réponse à une excitation dont la longueur d'onde est de 380 nm. La courbe 54 présente trois sommets 56, 58, 60 respectivement à 411 nm, 432 nm et 457 nm, caractéristiques du benzo à pyrène. La courbe 62, en réponse à une excitation à 390 nm, présente également trois sommets, 64, 66, 68 respectivement à 450, 425 et 396 nm caractéristiques de l'anthracène. En outre, l'excitation à 400 nm génère une courbe 70 sensiblement plate ne permettant aucune caractérisation.

Au vu de ces courbes 54, 62, 70, on comprend que la détection d'une espèce chimique donnée, l'anthracène par exemple, dans un milieu condensé déterminé, est susceptible d'être réalisée en comparant l'intensité du signal rétro-diffusé à 411, 432 et 457 nm pour une excitation produite à 390 nm et en déterminant la présence de l'anthracène si par exemple, l'intensité des signaux à toutes ces longueurs d'onde est proportionnelle à l'intensité des signaux caractéristiques de l'anthracène.

En revanche, on comprend qu'une excitation à 400nm du milieu condensé ne permet ni de distinguer la présence d'anthracène, ni la présence de benzo à pyrène.

Bien évidemment, les spectres des espèces chimiques, concrétisés par l'intensité et la longueur d'onde d'émission des signaux

rétro-diffusés en réponse aux signaux d'excitation sont déterminés, soit par calcul ou soit, de manière préférentielle, par l'expérience et sont stockés dans des bases de données dans la mémoire de l'ordinateur 20.

Comme on vient de le montrer avec l'anthracène, il n'est pas
5 nécessaire de comparer l'ensemble du spectre, qui forme une surface déterminée dans l'espace, longueur d'onde d'excitation, longueur d'onde d'émission et intensité du signal émis, pour déterminer la présence de l'espèce chimique considérée, mais simplement de choisir judicieusement les longueurs d'onde caractéristiques d'excitation/émission et de comparer
10 l'intensité des signaux d'émission.

Cependant, lorsqu'un grand nombre d'espèces chimiques sont susceptibles d'être présentes dans le milieu condensé et que l'on souhaite les détecter, on procède, avantageusement à la comparaison d'une plus grande portion du spectre longueur, d'onde par longueur
15 d'onde.

L'identification d'une espèce chimique déterminée peut être réalisée par comparaison du spectre enregistré avec le spectre de ladite espèce chimique stockée dans les bases de données au moyen de tout programme d'identification connu.

20 Une caractéristique du dispositif, selon l'invention, réside dans l'archivage séquentiel, élément de surface par élément de surface, indexé par les moyens de déplacement 36 et stockés dans la mémoire de l'ordinateur 20, des mesures d'intensité et de longueur d'ondes des signaux rétro-diffusés. Ainsi, les trois variables sont enregistrées avec
25 deux variables de localisation caractérisées par les directions relatives du faisceau des moyens laser. De la sorte, et compte tenu des vitesses d'acquisition des différents signaux, à chaque balayage dudit élément de surface après balayage de tous les autres, il est possible de détecter la présence ou non de l'espèce chimique ~~considérée et éventuellement sont~~
30 déplacement, en visualisant la variable intensité du spectre pour l'élément ou les éléments de surface contigus.

Chaque espèces chimiques présentent des durées de vie de fluorescence différentes. Ainsi, en collectant l'émission de fluorescence à des temps bien déterminés après l'excitation, on minimise les interférences entre le signal de fluorescence et les phénomènes émissifs à temps très court.

De la sorte, pour connaître l'évolution temporelle du spectre de l'espèce recherchée on mesure l'intensité de fluorescence de chaque espèce après un certain délai et pendant une durée déterminée, après synchronisation du signal d'excitation et du détecteur.

Ainsi, avantageusement, on détermine les valeurs d'intensité caractéristiques de signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés, en réponse à une excitation après un délai déterminé et durant un temps déterminé d'au moins une espèce chimique susceptible d'être contenue dans ledit milieu condensé ; on enregistre les valeurs d'intensité des signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés, en réponse à une excitation dudit milieu condensé après ledit délai déterminé et durant ledit temps déterminé ; et, on compare lesdites valeurs d'intensité enregistrées et lesdites valeurs d'intensité déterminées de façon à déterminer la présence de ladite espèce chimique dans ledit milieu condensé.

De la sorte, la résolution temporelle du signal de fluorescence permet de discriminer les différentes espèces chimiques en fonction de la durée de vie de leur émission de fluorescence.

Le dispositif de détection, selon l'invention, est susceptible d'être installé au-dessus des cours d'eau ou des rivières dans lesquels des industriels déversent leurs effluents, afin de contrôler en continu la nature des effluents rejetés et si les espèces chimiques toxiques qu'ils sont susceptibles de produire ne sont pas directement rejetés dans la nature.

D'autres applications envisagées permettent de suivre la dynamique d'événements se produisant par exemple dans une cellule vivante. Les constituants chimiques que la cellule produit, telles les protéines, sont susceptibles d'être caractérisés par fluorescence et donc par des spectres déterminés. Par conséquent, l'apparition d'une protéine

déterminée, par exemple, est susceptible d'être détectée par le dispositif conforme à l'invention.

Bien évidemment, le système optique disposé entre les moyens d'enregistrement, notamment le détecteur, et le milieu condensé à explorer est totalement différent lorsque l'on visualise une portion de surface dont les dimensions sont de l'ordre de la centaine de mètres ou lorsque l'on explore une portion de surface d'une cellule vivante.

REVENDICATIONS

1. Procédé de détection d'espèces chimiques présentes dans un milieu condensé, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 - on détermine, les longueurs d'onde et les valeurs d'intensité caractéristiques de signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés en réponse à une pluralité d'excitations électromagnétiques, de longueurs d'onde distinctes, d'au moins une espèce chimique susceptible d'être contenue dans ledit milieu condensé ;
- 10 - on excite successivement une pluralité d'éléments de surface d'une portion de surface dudit milieu condensé, avec un faisceau de moyens laser dont la longueur d'onde accordable est susceptible de prendre au moins les valeurs desdites longueurs d'onde distinctes de ladite pluralité d'excitations électromagnétiques ;
- 15 - on enregistre successivement les longueurs d'onde et les valeurs d'intensité de signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés par chacun desdits éléments de surface en réponse aux excitations électromagnétiques produites par ledit faisceau ;
- on compare, à au moins une longueur d'onde d'excitation et à au moins une longueur d'onde d'émission correspondante, la valeur d'intensité, enregistrée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé par chacun desdits éléments de surface à ladite valeur d'intensité caractéristique, déterminée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé de ladite espèce chimique susceptible d'être contenue dans ladite portion
- 20 de surface ; et,
- 25 - on détermine la présence de ladite espèce chimique dans chacun desdits éléments de surface lorsque ladite valeur d'intensité, enregistrée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé par ledit élément de surface est supérieure à un seuil défini au moins par ladite valeur
- 30 d'intensité caractéristique, déterminée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé de ladite espèce chimique.

2. Procédé de détection d'espèces chimiques selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on enregistre successivement la direction dudit faisceau des moyens laser pour chaque élément de surface de ladite portion de surface de façon à repérer la provenance
5 desdits signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés, par quoi on obtient la position de ladite espèce chimique dans ladite portion de surface.

3. Procédé de détection d'espèces chimiques selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'en outre, on détermine la
10 concentration de ladite espèce chimique présente dans ledit milieu en mesurant la quantité d'énergie émise par lesdits signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés.

4. Procédé de détection d'espèces chimiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on enregistre
15 en parallèle les valeurs d'intensité desdits signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés et en ce qu'on enregistre leur longueur d'onde correspondante.

5. Procédé de détection d'espèces chimiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'en outre :

20 - on détermine les valeurs d'intensité caractéristiques de signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés, en réponse à une excitation après un délai déterminé et durant un temps déterminé d'au moins une espèce chimique susceptible d'être contenue dans ledit milieu condensé ;

- on enregistre les valeurs d'intensité des signaux
25 électromagnétiques d'émission rétro-diffusés, en réponse à une excitation dudit milieu condensé après ledit délai déterminé et durant ledit temps déterminé ; et,

- on compare lesdites valeurs d'intensité enregistrées et lesdites valeurs d'intensité déterminées de façon à déterminer la présence de
30 ladite espèce chimique dans ledit milieu condensé.

6 Dispositif de détection d'espèces chimiques présentes dans un milieu condensé, caractérisé en ce qu'il comprend :

5 - des moyens (14) pour déterminer, les longueurs d'onde et les valeurs d'intensité caractéristiques de signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés (16) en réponse à une pluralité d'excitations électromagnétiques (12), de longueurs d'onde distinctes, d'au moins une espèce chimique susceptible d'être contenue dans ledit milieu condensé (38) ;

10 - des moyens laser (10) produisant un faisceau (12) pour exciter successivement une pluralité d'éléments de surface d'une portion de surface dudit milieu condensé (38) selon des longueurs d'onde susceptibles de prendre au moins les valeurs desdites longueurs d'onde distinctes de ladite pluralité d'excitations électromagnétiques ;

15 - des moyens pour enregistrer (14) successivement les longueurs d'onde et les valeurs d'intensité de signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés (16) par chacun desdits éléments de surface en réponse aux excitations électromagnétiques produites par ledit faisceau ; et,

20 - des moyens de comparaison et de détermination (18), pour comparer à au moins une longueur d'onde d'excitation et au moins une longueur d'onde d'émission correspondante, la valeur d'intensité, enregistrée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé (16) par chacun desdits éléments de surface à ladite valeur d'intensité caractéristique, déterminée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé de ladite espèce chimique susceptible d'être contenue dans ledit milieu condensé (38) et
25 pour déterminer la présence de ladite espèce chimique dans chacun desdits éléments de surface lorsque ladite valeur d'intensité, enregistrée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé (16) par lesdits éléments de surface est supérieure à un seuil défini au moins par ladite valeur
30 d'intensité caractéristique, déterminée, dudit signal électromagnétique rétro-diffusé de ladite espèce chimique.

7. Dispositif de détection d'espèces chimiques selon la revendication 6, caractérisé en ce que lesdits moyens laser (10) comprennent :

- un laser de pompe (22) associé à un doubleur de fréquence ; et,
- 5 - un oscillateur paramétrique (28) auquel ledit laser de pompe (22) est couplé de façon à émettre un rayonnement dont la longueur d'onde accordable se situe entre 200 et 800 nm.

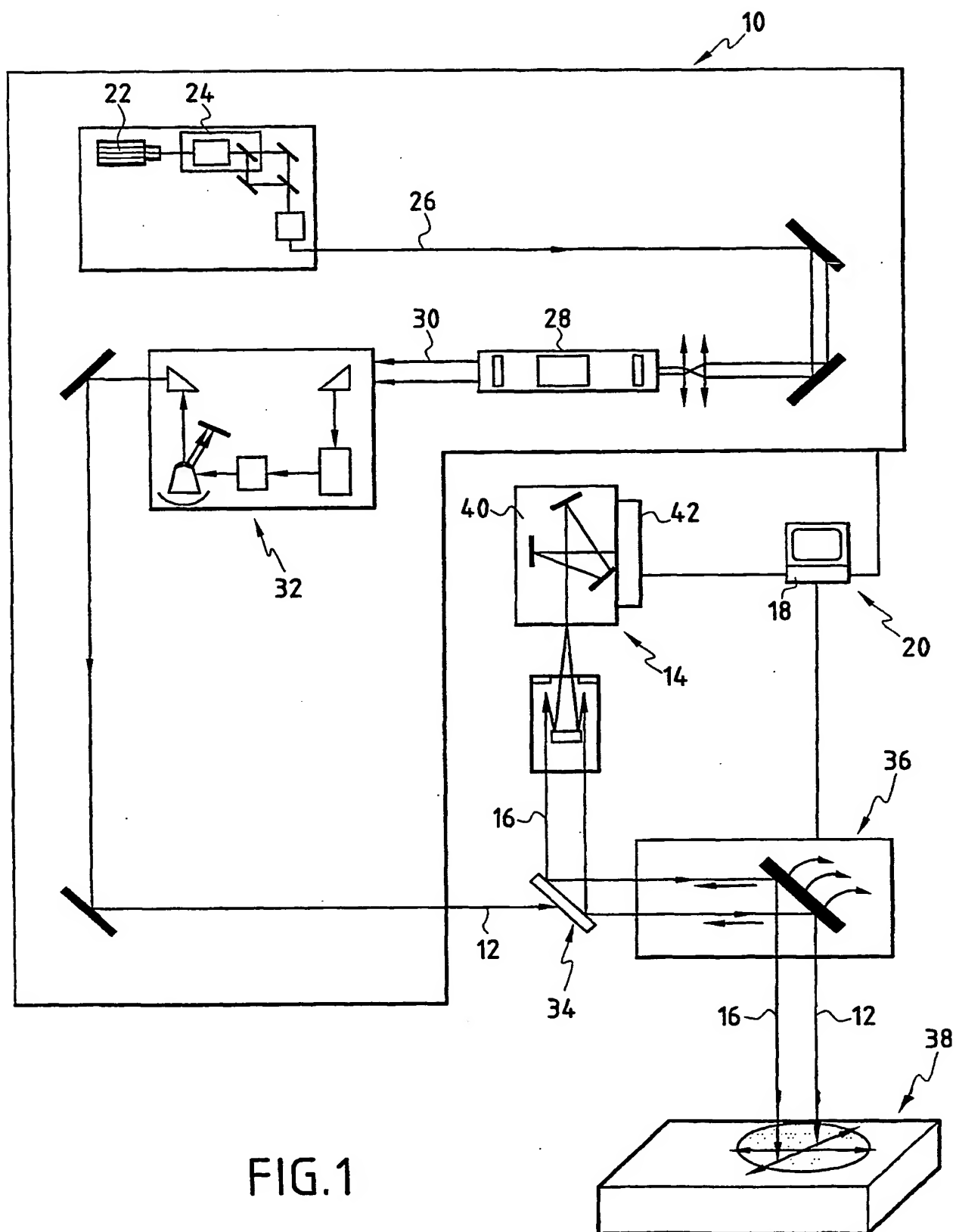
8. Dispositif de détection d'espèces chimiques selon la revendication 6, caractérisé en ce que lesdits moyens laser (10) comprennent une source de pompage fonctionnant en mode femtoseconde.

9. Dispositif de détection d'espèces chimiques selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que lesdits moyens laser (10) produisant un faisceau (12) comprennent, des moyens
15 d'orientation (36) dudit faisceau pour exciter ladite pluralité d'éléments de surface de ladite portion de surface dudit milieu condensé (38) de façon à analyser les signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés (16) provenant de chacun desdits éléments de surface et à déterminer la présence d'au moins une desdites espèces chimiques dans chacun
20 desdits éléments de surface de ladite portion de surface.

10. Dispositif de détection d'espèces chimiques selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour enregistrer successivement la direction dudit faisceau des moyens laser pour chaque élément de surface de ladite portion de surface de façon à
25 repérer la provenance desdits signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés, par quoi on obtient la position de ladite espèce chimique dans ladite portion de surface.

11. Dispositif de détection d'espèces chimiques selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend
30 des moyens pour enregistrer comportant un spectromètre (40) couplé à une matrice de photodétecteurs (42), de façon à enregistrer en parallèle

les valeurs d'intensité desdits signaux électromagnétiques d'émission rétro-diffusés (16) et à enregistrer leur longueur d'onde correspondante.



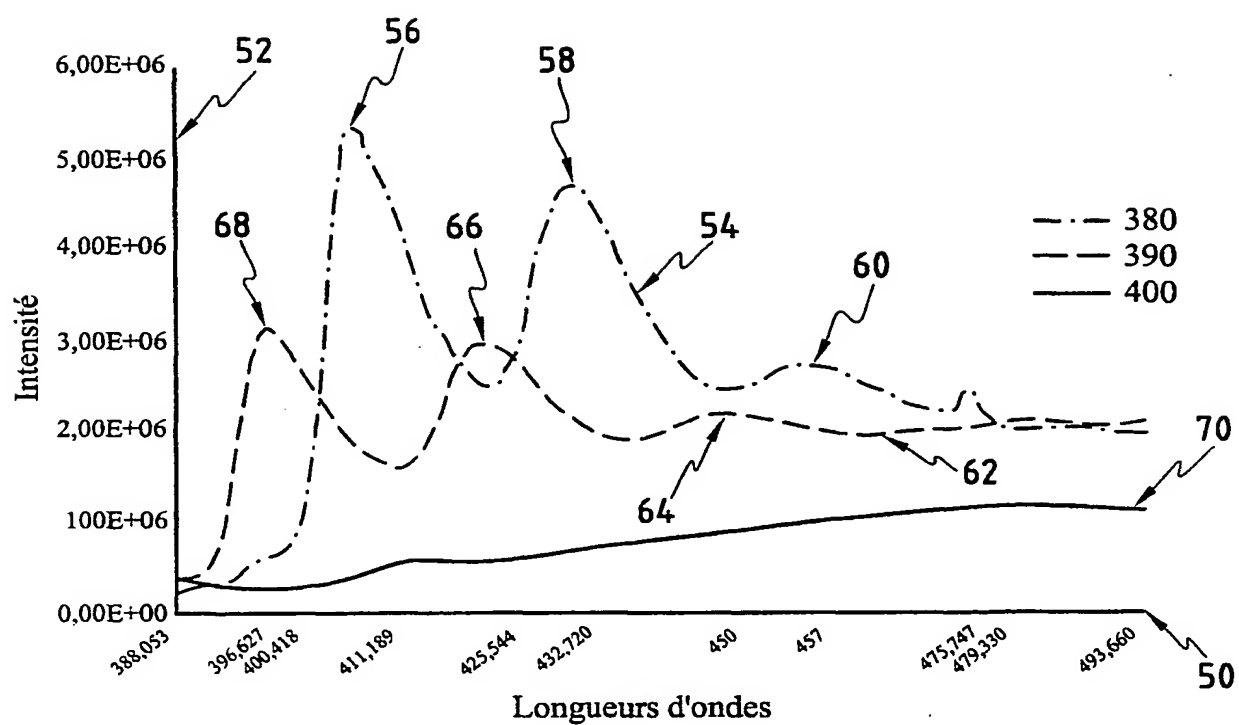


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 02/01832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01N21/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 474 264 A (KAMAN AEROSPACE CORP) 11 March 1992 (1992-03-11) | 1-6,9-11 |
| Y | column 5, line 44 - line 51 column 6, line 14 - line 17 column 6, line 26 - line 35 column 7, line 40 -column 8, line 16 column 11, line 50 -column 12, line 19 column 13, line 15 - line 21 column 13, line 29 - line 56 column 14, line 53 - line 54 --- -/-- | 7,8 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2002

Date of mailing of the international search report

25/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Navas Montero, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 02/01832

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y | WO 97 11355 A (CORNELL RES FOUNDATION INC ;WEBB WATT W (US); XU CHRIS (US)) 27 March 1997 (1997-03-27) page 1, line 3 - line 6 page 1, line 32 -page 2, line 9 page 2, line 28 -page 3, line 2 page 4, line 14 - line 21 --- | 7 |
| Y | EP 0 324 583 A (BRITISH PETROLEUM CO PLC) 19 July 1989 (1989-07-19) column 2, line 43 - line 58 column 3, line 7 - line 16 column 3, line 63 -column 4, line 33 ----- | 8 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 02/01832

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0474264 | A | 11-03-1992 | US 5257085 A | 26-10-1993 |
| | | | EP 0474264 A2 | 11-03-1992 |
| | | | US 5384589 A | 24-01-1995 |
| | | | US 5450125 A | 12-09-1995 |
| WO 9711355 | A | 27-03-1997 | AU 700560 B2 | 07-01-1999 |
| | | | AU 6972496 A | 09-04-1997 |
| | | | CA 2231222 A1 | 27-03-1997 |
| | | | DE 852716 T1 | 19-07-2001 |
| | | | EP 0852716 A1 | 15-07-1998 |
| | | | JP 10512959 T | 08-12-1998 |
| | | | JP 2002139436 A | 17-05-2002 |
| | | | NO 981032 A | 04-05-1998 |
| | | | NZ 318277 A | 25-02-1999 |
| | | | US 6166385 A | 26-12-2000 |
| | | | WO 9711355 A1 | 27-03-1997 |
| | | | US 6344653 B1 | 05-02-2002 |
| EP 0324583 | A | 19-07-1989 | AU 2769089 A | 13-07-1989 |
| | | | CA 1305233 A1 | 14-07-1992 |
| | | | DE 68918956 D1 | 01-12-1994 |
| | | | DE 68918956 T2 | 23-02-1995 |
| | | | EP 0324583 A2 | 19-07-1989 |
| | | | JP 1233392 A | 19-09-1989 |
| | | | US 4945249 A | 31-07-1990 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 02/01832

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 G01N21/64

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X Y | EP 0 474 264 A (KAMAN AEROSPACE CORP) 11 mars 1992 (1992-03-11) colonne 5, ligne 44 - ligne 51 colonne 6, ligne 14 - ligne 17 colonne 6, ligne 26 - ligne 35 colonne 7, ligne 40 - colonne 8, ligne 16 colonne 11, ligne 50 - colonne 12, ligne 19 colonne 13, ligne 15 - ligne 21 colonne 13, ligne 29 - ligne 56 colonne 14, ligne 53 - ligne 54 --- -/-- | 1-6,9-11 7,8 |



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 septembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/09/2002

Norm et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Navas Montero, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 02/01832

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| Y | WO 97 11355 A (CORNELL RES FOUNDATION INC ;WEBB WATT W (US); XU CHRIS (US)) 27 mars 1997 (1997-03-27) page 1, ligne 3 - ligne 6 page 1, ligne 32 -page 2, ligne 9 page 2, ligne 28 -page 3, ligne 2 page 4, ligne 14 - ligne 21 ----- | 7 |
| Y | EP 0 324 583 A (BRITISH PETROLEUM CO PLC) 19 juillet 1989 (1989-07-19) colonne 2, ligne 43 - ligne 58 colonne 3, ligne 7 - ligne 16 colonne 3, ligne 63 -colonne 4, ligne 33 ----- | 8 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 02/01832

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0474264 | A | 11-03-1992 | US 5257085 A | 26-10-1993 |
| | | | EP 0474264 A2 | 11-03-1992 |
| | | | US 5384589 A | 24-01-1995 |
| | | | US 5450125 A | 12-09-1995 |
| WO 9711355 | A | 27-03-1997 | AU 700560 B2 | 07-01-1999 |
| | | | AU 6972496 A | 09-04-1997 |
| | | | CA 2231222 A1 | 27-03-1997 |
| | | | DE 852716 T1 | 19-07-2001 |
| | | | EP 0852716 A1 | 15-07-1998 |
| | | | JP 10512959 T | 08-12-1998 |
| | | | JP 2002139436 A | 17-05-2002 |
| | | | NO 981032 A | 04-05-1998 |
| | | | NZ 318277 A | 25-02-1999 |
| | | | US 6166385 A | 26-12-2000 |
| | | | WO 9711355 A1 | 27-03-1997 |
| | | | US 6344653 B1 | 05-02-2002 |
| EP 0324583 | A | 19-07-1989 | AU 2769089 A | 13-07-1989 |
| | | | CA 1305233 A1 | 14-07-1992 |
| | | | DE 68918956 D1 | 01-12-1994 |
| | | | DE 68918956 T2 | 23-02-1995 |
| | | | EP 0324583 A2 | 19-07-1989 |
| | | | JP 1233392 A | 19-09-1989 |
| | | | US 4945249 A | 31-07-1990 |